

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-233913

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/08  
B01J 20/20  
F17C 13/00  
// F17C 11/00

(21)Application number : 11-033441

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1999

(72)Inventor : INOUE NAOKI

SEKI KENJI

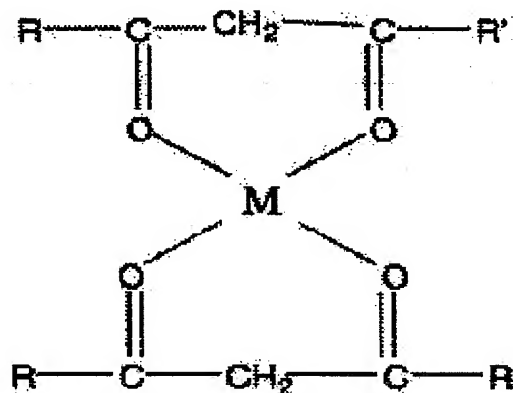
NAKAI SHUNSAKU

## (54) GAS STORAGE MATERIAL USING DEPOSITED-METAL-CONTAINING ACTIVE CARBON AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a gas storage material using active carbon that contains a deposited metal, which material is capable of efficiently and simply adsorbing a large amount of natural gas at a low cost even under a low pressure by impregnating active carbon with a solution containing an organometal compound or organometal complex and oxidizing or reducing the impregnated material so as to deposit an elemental metal or metal compound on the surface of the active carbon.

**SOLUTION:** This production process comprises: dissolving, suspending or emulsifying an organometal compound or organometal complex represented by the formula (wherein each of R and R' is an alkyl, alkenyl or aryl group) in a solvent such as methanol; impregnating active carbon with the resulting solution, suspension or emulsion; and oxidizing or reducing the impregnated material to substantially deposit a formed elemental metal or metal compound such as metal oxide or hydroxide on the surface of the active carbon; wherein as the metal to be used, a 2A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, or 3B group metal is preferred; as the active carbon to be used, powdery or granular active carbon or an active carbon formed body, each having a  $\geq 750$  m<sup>2</sup>/g BET specific surface area is preferred; and the deposition amount of such a metal is about 0.1–30 wt.%, or in particular preferably about 1–5 wt.% to the weight of active carbon used.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-233913

(P2000-233913A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 B 31/08		C 0 1 B 31/08	Z 3 E 0 7 2
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	D 3 E 0 7 3
F 1 7 C 13/00	3 0 2	F 1 7 C 13/00	3 0 2 A 4 G 0 4 6
// F 1 7 C 11/00		11/00	A 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-33441

(22) 出願日 平成11年2月10日 (1999.2.10)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 井上 直樹

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 関 建司

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属担持活性炭を用いたガス吸蔵材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価であるとともに体積当たりのガス貯蔵量の高いガス貯蔵技術を提供する。

【解決手段】 金属単体又は金属化合物を実質的に活性炭表面に担持させてなる金属担持活性炭。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属単体又は金属化合物を実質的に活性炭表面に担持させてなる金属担持活性炭。

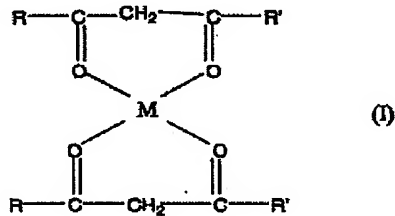
【請求項 2】金属が周期表 2 A 族、6 A 族、7 A 族、8 族、1 B 族、2 B 族または 3 B 族の金属である請求項 1 記載の金属担持活性炭。

【請求項 3】金属原料として有機金属化合物又は有機金属錯体を溶媒に、溶解、懸濁ないし乳濁させて、活性炭に浸透し、酸化もしくは還元により金属単体又は金属化合物を活性炭に担持させる金属担持活性炭の製造方法。

【請求項 4】請求項 3 記載の方法により製造することができる金属単体又は金属化合物を実質的に活性炭表面に担持させてなる金属担持活性炭。

【請求項 5】金属原料が一般式 (1)

【化 1】



〔式中、R、R' はアルキル基、アルケニル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。〕で表される金属錯体である請求項 3 に記載の金属担持活性炭の製造方法。

【請求項 6】金属が周期表 2 A 族、6 A 族、7 A 族、8 族、1 B 族、2 B 族または 3 B 族の金属である請求項 3 記載の金属担持活性炭の製造方法。

【請求項 7】請求項 1、2 または 4 記載の金属担持活性炭を含むガス吸蔵材。

【請求項 8】粉末状、粒状又は成形体活性炭であって、その BET 比表面積が  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である請求項 7 記載のガス吸蔵材。

【請求項 9】貯蔵対象のガスが出入り可能な出入口 (5 a)、(5 b) と容器内のガスを加圧状態で保持可能な保持機構 (6) とを備え、且つ常温に温度維持可能な圧力容器 (4) を備えたガス貯蔵装置であって、前記圧力容器 (4) 内に請求項 4 に記載のガス吸蔵材 (8) を備え、メタンを主成分とするガスを貯蔵対象とするガス貯蔵装置。

【請求項 10】請求項 9 に記載のガス貯蔵装置 (1) を備え、ガス貯蔵装置 (1) から供給されるメタンを主成分とするガスからの駆動力を得る内燃機関 (3) を備えたガス自動車。

【請求項 11】請求項 7 に記載のガス吸蔵材を含むことを特徴とする吸着式ガス貯蔵タンク。

【請求項 12】LNG タンクと請求項 7 に記載のガス吸蔵材を充填した吸着充填タンクを安全弁を介して連結し、LNG タンクの圧力が所定値以上に高くなった場合

に、一定量の蒸発ガスが吸着式充填タンクに充填されるようにしてなる LNG 貯蔵装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な金属担持活性炭及びその製造方法、該金属担持活性炭を用いたガス吸蔵材、ガス貯蔵装置、ガス自動車、ガス貯蔵タンク及び LNG 貯蔵装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその課題】天然ガスは、石油の約 2 倍の埋蔵量が見込まれており、発熱量に対する二酸化炭素の排出量も少ないうえ、含有されている硫黄分も簡単に除去できるため、クリーンなエネルギー源として注目されている。そこで、近年、加熱や発電用のエネルギー源など従来の用途以外に自動車用の燃料として使用することが検討されている。

【0003】天然ガスを高密度で貯蔵する方法として、一般に、天然ガスの主成分のメタンの臨界温度である  $-83^\circ\text{C}$  以下に冷却、圧縮して液化天然ガスとして貯蔵する方法、及び、常温、高圧下で圧縮天然ガスとして貯蔵する方法が知られている。

【0004】しかし、液化天然ガスとして貯蔵する方法は、大規模な冷却、圧縮設備が必要なため、設備費が高価なものとなる。また、自動車のような移動型の必要な分野では使用が困難である。一方、圧縮天然ガスとして貯蔵する方法は、液化天然ガスに比べるとエネルギー密度が低く、 $200 \text{ kg f/cm}^2$  程度の圧力詰めの圧縮天然ガスであっても、そのエネルギーは、同体積のガソリンの約  $1/3$  にしか相当しない。しかも、高圧ポンプを用いるので、大型で重量の大きな耐圧容器や調圧弁が必要となる。

【0005】上記のような大型設備を必要とせず、しかも比較的低压で天然ガスを貯蔵する方法としてポンプ等の耐圧容器にガスを加圧下に吸着させることにより貯蔵する方法が提案されている。例えば特開昭 49-104213 号公報には、不純物を取り除いた純粋化されたガスを、吸着材を配設した圧力タンクに貯蔵する方法が開示されている。この方法によれば、吸着材のポア内では気相バルクに比べて分子間距離が小さくなるために、比較的低压でも高圧圧縮ガスと同量のガスを貯蔵することが可能となる。その結果、耐圧容器や調圧弁を軽量化することができる。

【0006】ポンプ等に充填する吸着材については、活性アルミナ、シリカ、ゼオライト及び活性炭については評価がなされ、活性炭が最も優れた吸蔵能力を有することが報告されている (A. Golovoy, Compress. Nat. Gas, 36 (1983))。また天然ガスやメタンを吸着する吸着材については、カーボンモレキュラーシーブを用いた吸着材 (特開昭 59-157036 号公報)、カーボンモレキュラーシーブや特殊ゼオライトを用いた吸着材 (特開昭

10

20

30

40

50

62-109890号公報)が知られている。さらに、特開昭63-501009号公報には、炭素質原料を不活性雰囲気下、特定のアルカリ熱液体混合物により賦活して得られる高比表面積活性炭を、メタン等の炭化水素の吸着材として使用することが開示されている。さらにまた、各種活性炭のメタン吸着量からの測定結果から、高比表面積活性炭(アモコ社製 GX-32)が高い吸着量を示すことが報告されている(Barton, "Fundamentals of adsorption", 65(1984))。

【0007】一方、活性炭によるメタンの理論的な物理吸着の限界を、分子シミュレーションによって求められる研究成果が知られている。例えば、マイヤー(Myers)らは、活性炭のスリットポアの幅がメタン2分子程度(約11.6 Å)で、ポア壁が炭素面一面で構成されるような仮想した活性炭の吸着量を計算した結果、その吸着量は、実在する高比表面積活性炭(アモコ社製 GX-32)の吸着量の120%程度であったことを報告している(Chem. Eng. Sci., 47, 1569(1992))。

【0008】しかし、上記に示された吸着量であっても、そのエネルギー密度は、液化天然ガスやガソリンのエネルギー密度と比較すると大きく下回っている。従って、これらの活性炭を充填したポンペを搭載した天然ガス自動車の1回のガス充填で走行できる航続距離は短く、上記のような活性炭を充填した天然ガス貯蔵装置は実用化できるものではなかった。さらに、従来の金属添着方法では、活性炭内部のマイクロポア内にも金属が担持されるため、ガス吸蔵能が低下していた。

【0009】従って、本発明の目的は、活性炭表面だけに金属を担持させることにより、低圧下であっても多量の天然ガスを効率よく吸着できる吸蔵材を提供するとともに、ガス貯蔵を簡便に行えるガス貯蔵方法およびガス貯蔵装置、それを備えたガス自動車、吸着式ガス貯蔵タンク及びLNG貯蔵装置を得ることにある。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、各種のガスの貯蔵のため、安価であるとともに体積当たりのガス貯蔵量の高いガス貯蔵技術を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ガスを化学吸着し得る金属単体又は金属化合物を、新規な方法により実質的に活性炭表面に担持すると、低圧下であってもメタンの平衡吸着量が高い値を示し、意外にも理論的吸着量を超える量のガスが吸着されることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】本発明は、下記の項1～項12を提供する。

【0013】項1. 金属単体又は金属化合物を実質的に活性炭表面に担持させてなる金属担持活性炭。

【0014】項2. 金属が周期表2A族、6A族、7

A族、8族、1B族、2B族または3B族の金属である項1記載の金属担持活性炭。

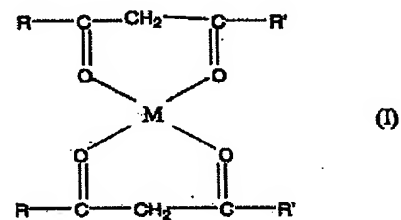
【0015】項3. 金属原料として有機金属化合物又は有機金属錯体を溶媒に、溶解、懸濁ないし乳濁させて、活性炭に浸透し、酸化もしくは還元により金属単体又は金属化合物を活性炭に担持させる金属担持活性炭の製造方法。

【0016】項4. 項3記載の方法により製造することができる金属単体又は金属化合物を実質的に活性炭表面に担持させてなる金属担持活性炭。

【0017】項5. 金属原料が一般式(1)

【0018】

【化2】



【0019】〔式中、R、R' はアルキル基、アルケニル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。〕で表される金属錯体である項3に記載の金属担持活性炭の製造方法。

【0020】項6. 金属が周期表2A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族または3B族の金属である項3記載の金属担持活性炭の製造方法。

【0021】項7. 項1、2または4記載の金属担持活性炭を含むガス吸蔵材。

【0022】項8. 粉末状、粒状又は成形体活性炭であって、そのBET比表面積が750m<sup>2</sup>/g以上である項7記載のガス吸蔵材。

【0023】項9. 貯蔵対象のガスが出入り可能な出入口(5a)、(5b)と容器内のガスを加圧状態で保持可能な保持機構(6)とを備え、且つ常温に温度維持可能な圧力容器(4)を備えたガス貯蔵装置であって、前記圧力容器(4)内に項4に記載のガス吸蔵材(8)を備え、メタンを主成分とするガスを貯蔵対象とするガス貯蔵装置。

【0024】項10. 項9に記載のガス貯蔵装置(1)を備え、ガス貯蔵装置(1)から供給されるメタンを主成分とするガスからの駆動力を得る内燃機関(3)を備えたガス自動車。

【0025】項11. 項7に記載のガス吸蔵材を含むことを特徴とする吸着式ガス貯蔵タンク。

【0026】項12. LNGタンクと項7に記載のガス吸蔵材を充填した吸着充填タンクを安全弁を介して連設し、LNGタンクの圧力が所定値以上に高くなった場合に、一定量の蒸発ガスが吸着式充填タンクに充填されるようにしてなるLNG貯蔵装置。

## 【0027】

【発明の実施の形態】本明細書において、「実質的に活性炭表面に担持」とは、活性体表面にほとんどあるいは全ての金属単体又は金属化合物が担持され、活性炭の内部にはほとんどあるいは全く担持されないことを意味する。

【0028】一般式(1)で表される金属錯体、例えばアセチルアセトン錯体を用いた本発明の製造方法によれば、その金属錯体の分子径は活性炭のミクロポアよりも大きいため、活性炭表面に添着されることになる。この活性炭表面の金属錯体を酸化又は還元すれば、金属単体又は金属酸化物が実質的に活性炭表面に担持された金属担持活性炭を得ることができる。

＜金属担持活性炭及びその製造方法、並びにガス吸蔵材＞活性炭は、木炭、ヤシ殻炭、石炭、のこ屑の他、石油や石炭系ピッチ、セルロース、ポリアクリロニトリル、フェノール、レーヨンなどの合成樹脂等のいずれを原料としたものであってもよい。

【0029】活性炭の形状は、特に限定されず、粉末活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭のいずれでもよい。さらに、前記粉末活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭などをバインダーを用いて粒状、ペーパー状、その他適宜の形状に成形して使用することもできる。成形に際しては、前記のバインダーの他、パルプなどの繊維なども使用できる。成型法としては、例えば、前記活性炭をプレス機を用いた圧縮成型法、吸引成型型を用いて吸引し成形する吸引成型法、活性炭を含む組成物を押し出して成形する押出成型法などが採用できる。

【0030】活性炭は、大きな比表面積及び細孔容積を有している。そのため、メタン吸着量が著しく多い。活性炭のメタン吸着量は、活性炭表面近傍のメタン濃度(分圧)と活性炭の吸着活性点数との関数として表すことができ、高表面積活性炭では、吸着活性点数が多いため、高いメタン吸着量を示す。

【0031】活性炭のBET比表面積としては、例えば $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $750\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $900\sim 4600\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $1500\sim 4600\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0032】好ましい活性炭として、例えば光学的異性の多孔質炭素微小粒状活性炭(以下、微小粒状活性炭と略す)が挙げられる。

【0033】この微小粒状活性炭は、直径 $2\sim 80\mu\text{m}$ 程度の球晶メソカーボンマイクロビーズを、例えばKOHなどの賦活剤で賦活処理することによって得られる活性炭であり、通常、全体の90%以上が粒径 $80\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる。

【0034】前記微小粒状活性炭は、従来の粉末状活性炭と比較して、著しく大きな比表面積及び細孔容積を有している。そのため金属単体や金属化合物の担持量を著しく増大させることができ、吸着材の単位量あたりの天

然ガス吸着量を著しく高めることができる。

【0035】前記微小粒状活性炭の比表面積は、例えば $500\sim 4600\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1000\sim 4600\text{m}^2/\text{g}$ 程度、さらに好ましくは $2000\sim 4600\text{m}^2/\text{g}$ 程度であり、全細孔容積は、例えば $0.5\sim 3.0\text{ml/g}$ 、好ましくは $0.6\sim 3.0\text{ml/g}$ 、さらに好ましくは $0.8\sim 3.0\text{ml/g}$ 程度である。

【0036】前記微小粒状活性炭は、従来の活性炭に比べて著しく小さな細孔径を有しており、JIS K 1474に準拠したベンゼン吸着能は $0.2\sim 1.0\text{g}$ 程度、JIS K 1470に準拠したメチレンブルー吸着能は $100\sim 650\text{ml/g}$ 程度であり、従来の活性炭に比べて、著しく大きな吸着能を有している。さらに、形状が略真球状で、しかも粒径分布がシャープであるため、天然ガス貯蔵装置等への充填性に優れている。

【0037】本発明に用いる前記金属単体又は金属化合物は、メタンを化学吸着し得るものであれば特に限定されない。このような金属には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの周期表2A族の金属；クロム、モリブデンなどの6A族の金属；マンガン、レニウムなどの7A族の金属；鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどの8族の金属；銅、銀などの1B族の金属；亜鉛、カドミウムなどの2B族の金属；アルミニウム、ガリウムなどの3B族の金属等が含まれる。これらの金属のうち、好ましい金属として、マグネシウム、カルシウム、バリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウムが挙げられる。

【0038】前記金属化合物には、上記金属の酸化物及び水酸化物、特に金属酸化物が例示される。

【0039】好ましい金属であるマグネシウム、カルシウム、バリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム及びアルミニウムの酸化物及び水酸化物が、好適な金属化合物として例示される。

【0040】前記金属単体又は金属化合物は、1種又は2種以上を混合して使用できる。

【0041】本発明の主たる特徴は、メタンを吸着し得る金属単体又は金属化合物が活性炭表面に担持されるその湿式製造方法にある。

【0042】一般式(1)においてR、R'で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどの炭素数1~10好ましくは炭素数1~6の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。

【0043】R、R'で表されるアルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニルなどの炭素数2~8、好ましくは炭素数2~6のアルケニル基が挙げられる。

【0044】R、R' で表される置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられ、置換基としては前記アルキル基が例示される。

【0045】担持する金属単体又は金属化合物の一般式(1)で表される金属錯体、好ましくはアセチルアセトン金属錯体またはビスピバロイルメタナート金属錯体を有機溶媒等に溶解させて、その溶液を真空乾燥させた活性炭に滴下し、浸透させる。次いで、数時間から1日間保持した後、還元あるいは酸化することにより、活性炭表面に金属単体又は金属化合物が担持された活性炭を得ることができる。

【0046】金属単体又は金属化合物が活性炭表面に担持されると、メタンがこの添着物上に化学吸着され、見かけ上、気体バルク相の濃度よりも遥かに高濃度のメタン層が活性炭表面上に出現し、その高濃度メタン層と活性炭内の細孔にある吸着活性点との間で平衡が成立する。そのため無担持の活性炭に比べ、活性炭に吸着貯蔵されるメタンや天然ガス量が飛躍的に増大するものと考えられる。

【0047】前記金属単体又は金属化合物の担持量は、金属の種類や活性炭の性状によって異なるが、活性炭に対して、例えば0.1~30重量%、好ましくは1~5重量%程度である。担持量が0.1~30重量%であると、メタン吸着量が多く実用的な天然ガス吸着材が得られ、かつ、ガスを活性炭の細孔に導入、貯蔵することが容易に行える。

【0048】こうして得られた金属単体又は金属化合物が担持された活性炭は、無担持の活性炭の天然ガスやメタンの気相バルク濃度(圧力)に対応する吸着量よりも格段に高い吸着量を示す。例えば吸着材の単位重量当たりのガス吸着量は、30~50%程度、単位体積当たりのガス吸着量は50~80%程度増加する。

【0049】このような構成により、意外にも活性炭によるメタンの理論的な物理吸着量を超える量のガスを吸着することができる。特に、低圧下では無担持活性炭及び従来の担持活性炭に比べて著しく高いガス吸着量を示す。

<ガス貯蔵方法>本発明のガス吸蔵材を、加圧条件下で、貯蔵の対象となるガス(例えば、メタンを主成分とするガス)を接触させることにより、ガスを吸着し、貯蔵することができる。この貯蔵は、ガスがガス吸蔵材を構成する金属担持活性炭に吸着されることにより行われ、常温以上(例えば、5℃以上)でも可能である。ガスを吸着したガス吸蔵材のガス圧(貯蔵容器内の圧力)を減圧することにより、吸着したガスを脱着(放出)させることができる。

【0050】メタンを主成分とするガスとしては、天然ガスが挙げられ、天然ガスには通常メタンが88~99%程度含まれている。メタン以外の天然ガス成分として

は、エタン、プロパン、ブタン等が挙げられる。

<ガス貯蔵装置>本発明のガス貯蔵装置においては、圧力容器内に本発明のガス吸蔵材を備えるので、吸蔵材が収納されている圧力容器内に、その出入口からメタンを主成分とするガスを圧入することにより、ガス吸蔵材に吸着させた状態で貯蔵することができる。本発明のガス貯蔵装置においては、例えば、出口側に備えられる弁を開放し、圧力容器内の内圧を低下させることにより、ガスをガス吸蔵材から脱着させ、貯蔵装置から放出させることができる。

<ガス自動車>図1に、本発明のガス貯蔵装置を備えたガス自動車2の概略構成を示す。ガス自動車2は、燃料タンク1として本発明のガス貯蔵装置を備えるとともに、燃料タンク1から、タンク内に貯蔵される天然ガスを得て、燃焼用酸素含有ガス(例えば空気)と混合して、その燃焼により走行駆動力を得る内燃機関としてのエンジン3を備えている。

【0051】燃料タンク1は、いわゆる圧力容器4を備えて構成されるとともに、貯蔵対象のガスが出入り可能な出入口として一对の出口5aと入口5bとを備え、容器4内のガスを加圧状態に維持可能な気密保持機構を構成する一对の弁6を、出口5a及び入口5bそれぞれに備えている。燃料である天然ガスは、ガステーション7において、加圧状態で、燃料タンク1に充填される。燃料タンク1には、本発明のガス吸蔵材8が内装されており、ガス吸蔵材8が天然ガス(メタンを主成分とするガスの一例)を常温、加圧状態で吸着する。

【0052】燃料タンク1は、通常、常温状態であり、特に冷却されたりすることなく、気温が上昇する例えば夏場において、すなわち、比較的高温(25~60℃程度)の温度域においても、その吸着能が高く、有効な使用が図れる。

【0053】出口側の弁6を開放することにより、吸着状態にあるガスをガス吸蔵材8から脱着させることができる。脱着したガスをエンジン3側に送って燃焼させることにより、走行駆動力を得ることができる。

<吸着式ガス貯蔵タンク>従来のガス貯蔵タンク内に、本発明のガス吸蔵材を入れることにより、タンクの単位体積当たりのガス貯蔵量を増大することができる。

<LNG貯蔵装置>従来のLNGタンクに、本発明の吸着材を備えた吸着式充填タンクを接続し、これらのタンクの間安全弁を設けることにより、LNGタンクの圧力が所定圧力(例えば1~9kg/cm<sup>2</sup>)以上になった場合に、安全弁を介して蒸発ガス(BOG)が吸着式充填タンクに流れ込み、LNGタンクの内圧を設定値以内に保つことができる。

【0054】

【発明の効果】本発明の新規製造プロセスによる金属担持活性炭は、メタンを主成分とするガスを化学吸着し得る金属単体等が活性炭表面に担持されている。よって、

低圧下であっても多量のガスを吸着するので、ガス吸蔵材として有用である。

【0055】本発明のガス吸蔵材によれば、常温条件下の加圧状態で、活性炭の理論的なガスの吸着量を超えた量のガスを吸着することができる。

【0056】本発明のガス貯蔵方法によれば、メタンを主成分とするガスを、効率よく吸蔵することができる。本発明のガス貯蔵装置によれば、比較的小さい容積中に有効にガスを貯蔵することができる。

【0057】本発明のガス自動車は、ガス貯蔵能が高いガス貯蔵装置を備えているので、構造上使用しやすい。

【0058】本発明のガス貯蔵タンクは、単位体積当たりのガス貯蔵量が多い。

【0059】本発明のLNG貯蔵装置は、LNGタンクの温度が上昇した場合にも、LNGが吸着式充填タンクに貯蔵され、LNGタンクの圧力を許容範囲内に収めることができる。

#### 【0060】

【実施例】(1) カルボン酸金属錯体の合成

#### 実施例1

<MgO担持活性炭の製造> BET比表面積が $1670\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状活性炭1.5gを100mlのシュレンクチューブに入れ、 $10^{-3}$  torr以下の真空度の下、 $110^\circ\text{C}$ で2時間脱気処理を行った。脱気処理した活性炭を空気が混入しないようにAr雰囲気下で放冷し、マグネシウムアセチルアセトン錯体 $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を飽和するまで溶かしたメタノールを滴下し、活性炭を埋没させ、完全に浸した状態で $30^\circ\text{C}$ 、24時間保持した。

【0061】次いで、0.2N NaOH水溶液を滴下して溶液中 $\text{Mg}^{2+}$ イオンを $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈殿させるとともに、pH9に調整した。さらに $30^\circ\text{C}$ で24時間保持した後、得られた固形物を吸引濾過し、50mlのメタノールで2回洗浄して真空乾燥器で一晩乾燥させた。

【0062】こうして得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が担持された活性炭を電気炉で空气中、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成してMgOが担持された活性炭1.7gを得た。MgOの担持量は13重量%であった。

【0063】この活性炭のX線解析によりMgOの担持を確認した。

#### 実施例2

<CaO担持活性炭の製造> BET比表面積が $1670\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状活性炭1.5gを100mlのシュレンクチューブに入れ、 $10^{-3}$  torr以下の真空度の下、 $110^\circ\text{C}$ で2時間脱気処理を行った。脱気処理した活性炭を空気が混入しないようにAr雰囲気下で放冷し、カルシウムアセチルアセトン錯体 $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を飽和するまで溶かしたメタノールを滴下し、活性炭を埋没させ、完全に浸した状態で $30^\circ\text{C}$ 、24時間保持した。

【0064】次いで、0.2N NaOH水溶液を滴下して溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ イオンを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として沈殿させると

もに、pH9に調整した。さらに $30^\circ\text{C}$ で24時間保持した後、得られた固形物を吸引濾過し、50mlのメタノールで2回洗浄して真空乾燥器で一晩乾燥させた。

【0065】こうして得られた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が担持された活性炭を電気炉で空气中、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成してCaOが担持された活性炭1.6gを得た。CaOの担持量は7重量%であった。

【0066】この活性炭のX線解析によりCaOの担持を確認した。

#### 実施例3

<MgO担持繊維状活性炭の製造> BET比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ の繊維状活性炭(ACF-10)45gを前処理用のセルに仕込み、 $10^{-3}$  torr以下の真空度の下、 $110^\circ\text{C}$ で2時間脱気処理を行った。脱気処理したACF-10を空気が混入しないようにAr雰囲気下で放冷し、マグネシウムアセチルアセトン錯体 $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を飽和するまで溶かしたメタノールを滴下し、ACF-10を埋没させ、完全に浸した状態で $30^\circ\text{C}$ 、24時間保持した。

【0067】次いで、0.2N NaOH水溶液を滴下して溶液中 $\text{Mg}^{2+}$ イオンを $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈殿させるとともに、pH9に調整した。さらに $30^\circ\text{C}$ で24時間保持した後、得られた固形物を吸引濾過し、50mlのメタノールで2回洗浄して真空乾燥器で一晩乾燥させた。

【0068】こうして得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が担持された活性炭を電気炉で空气中、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成してMgOが担持された繊維状活性炭50gを得た。MgOの担持量は11重量%であった。

【0069】この繊維状活性炭のX線解析によりMgOの担持を確認した。

#### 実施例4

<MgO担持高比表面積活性炭の製造> ACF-10に代えてBET比表面積が $3000\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状活性炭(大阪瓦斯株式会社製、M-30)を用いる以外は、実施例3と同様の方法に従って、MgOが担持されたM-30を調製した。MgOの担持量は活性炭に対して18重量%であった。

#### (2) ガス貯蔵能力の測定

実施例1~4より得られた金属担持活性炭についてメタンの吸着量を測定した。

【0070】マイクロ天秤を用いた重量法により、メタンガス吸着量を測定した結果を図2~5に示す。なお、図2~5において、比較例1(BET比表面積が $1670\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状活性炭)、比較例2(BET比表面積が $1670\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状活性炭)、比較例3(繊維状活性炭(ACF-10))、比較例4(BET比表面積が $3000\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状活性炭(大阪瓦斯株式会社製、M-30))、すなわち無担持活性炭である。

【0071】実験条件は、

使用ガス：メタン(純度99.99%)

温度： $25^\circ\text{C}$



時間：平行に達するまで（数秒）

圧力：0～3.5 MPa

にて各実施例とも行った。この結果より、本発明の金属担持活性炭は、無担持の活性炭に比べて高いメタン吸着性能を示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ガス自動車の概略図

【図 2】 実施例 1 及び比較例 1 のガス吸蔵材のガス吸着＊

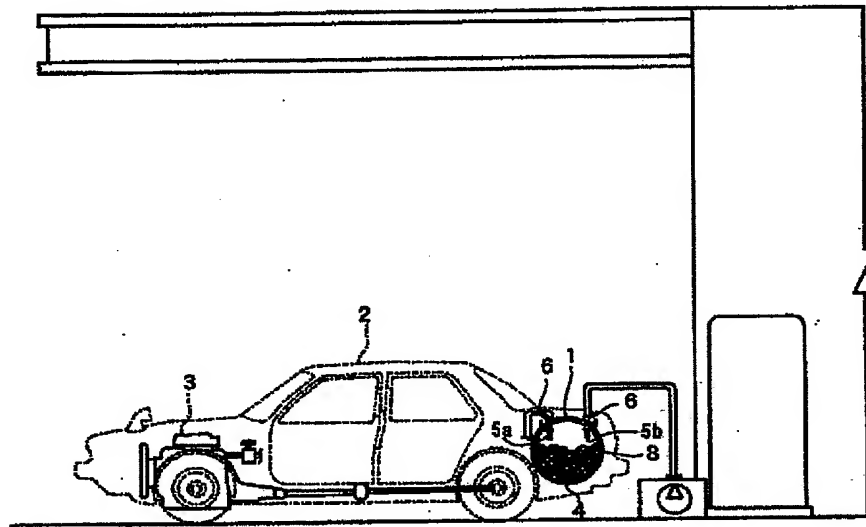
＊ 能（吸着等温線）を示すグラフ

【図 3】 実施例 2 及び比較例 2 のガス吸蔵材のガス吸着能（吸着等温線）を示すグラフ

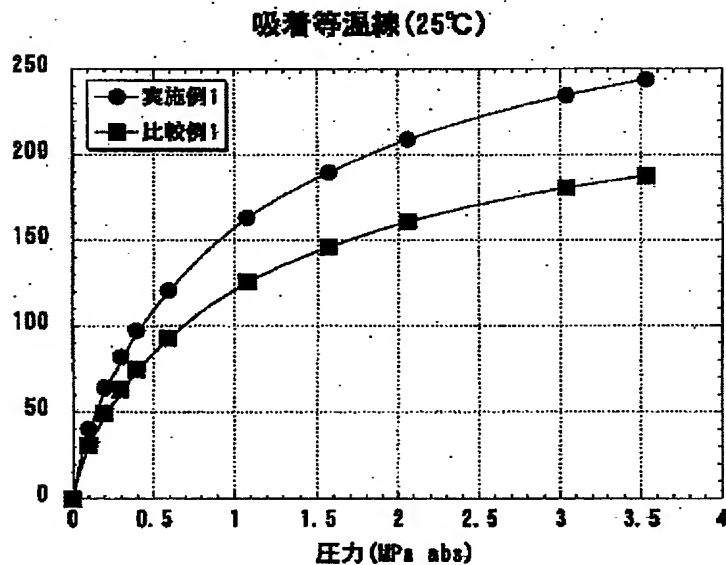
【図 4】 実施例 3 及び比較例 3 のガス吸蔵材のガス吸着能（吸着等温線）を示すグラフ

【図 5】 実施例 4 及び比較例 4 のガス吸蔵材のガス吸着能（吸着等温線）を示すグラフ

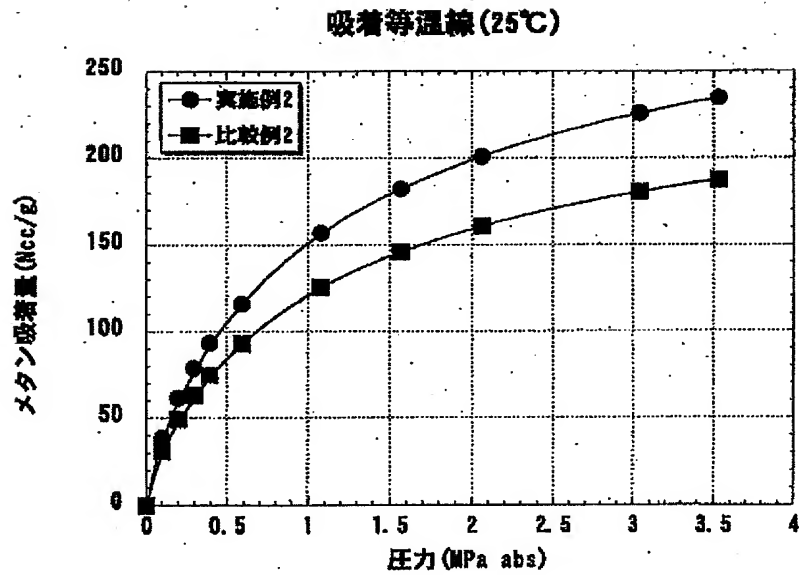
【図 1】



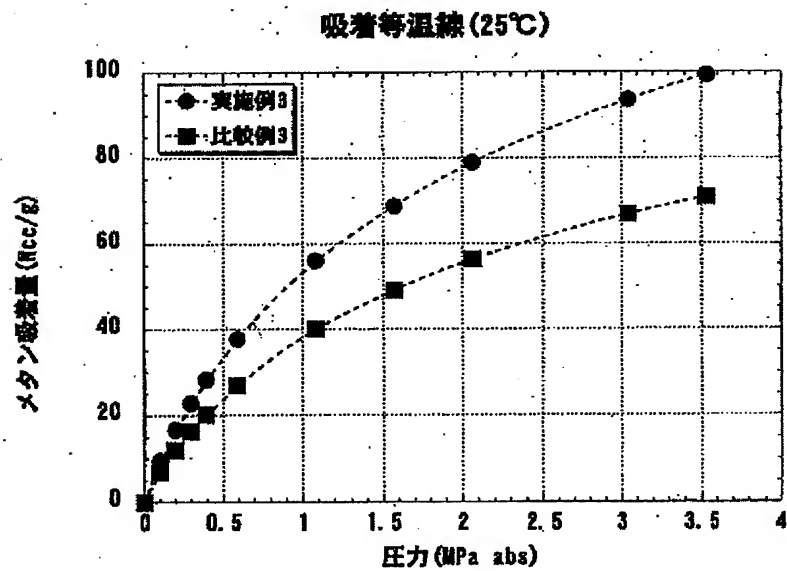
【図 2】



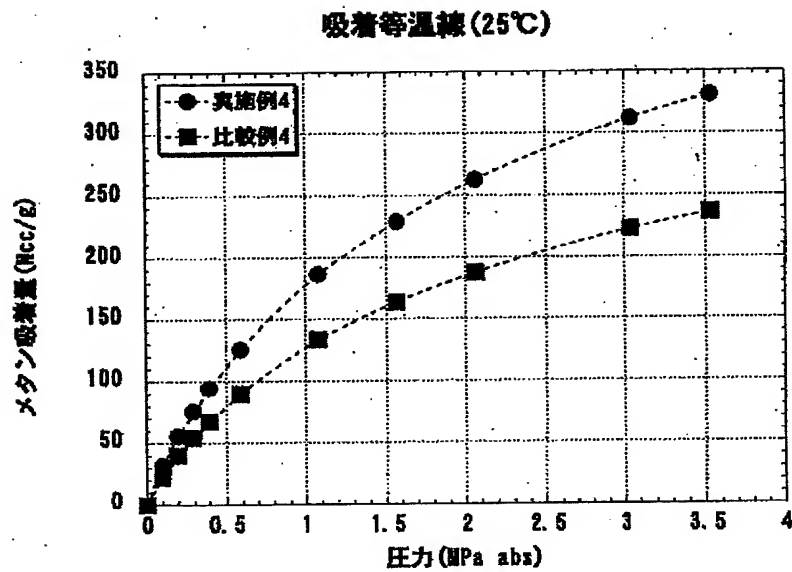
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 中井 俊作  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 3E072 AA03 EA01 GA30  
3E073 AA01 DA04 DD02  
4G046 HB00 HB02 HB07 HC03  
4G066 AA05B AA10D AA16B AA17B  
AB23A AB24A BA09 BA16  
BA26 CA51 DA10 FA12 FA22